

〈研究論文〉

熔融亜鉛鍍金한 鋼板의 機械的 性質에 關한 研究

丁鍾元* 郭彰燮** 崔鍾述***

A Study on Mechanical Properties of
Galvanized Steel PlateJong Won Jung, Chang Sup Kwak,
Chong Sool Choi

ABSTRACT

Mechanical properties of galvanized steel produced by dipping into molten zinc bath were investigated

The growth rate equation of Fe-Zn alloy layer was represented by $x = K\sqrt{t}$, and hence the growth of alloy layer was considered to be controlled by diffusion process. The constituent of alloy layer formed on the steel surface was identified to be intermetallic compound of Fe_3Zn_{10} and $FeZn_{10}$.

The ultimate tensile strength and elongation of galvanized steel showed a nearly constant value at the thickness below about $30\mu m$, and both properties decreased with increasing thickness above about $30\mu m$.

In the case of galvanized steel with a great thickness of alloy layer, crack was formed below yield point of base metal, which is considered to be attributed to the alloy layer failure.

1 緒 論

강판상의 용융아연도금층은 철-아연합금층 및 아연층으로 구성되어 있으며, 도금층의 두께는 강

의 성분, 강표면의 결정립의 양상, 아연욕의 온도, 침지시간 및 아연욕의 조성등에 의해서 지배된다.

Mackwiak¹⁾과 N. R. Short²⁾를 비롯하여 많은 연구자들³⁻⁷⁾에 의해서 도금층 중의 합금층의 성분이 명백히 구명되었으며, 최근에 이르러서는 이러한 합금층의 생성에 관해서 열역학적 이론을 적용, 검토한 연구도 있다. 또한, 어떤 연구자들⁵⁾⁸⁾⁹⁾

* 東洋工業高等學校 教師

** 仁川大學 工學部 助教授

*** 延世大學校 工科學科 金屬工學科 教授

은 합금층 형성의 활성화에너지에 미치는 강 중에 함유된 합금원소의 영향 등을 조사한 바 있다.

이처럼, 강판상에 형성된 용융아연층 자체에 관해서는 지금까지 많은 연구가 수행되었지만, 용융아연도금된 강판의 기계적 성질에 관해서는 거의 연구가 없는 실정이다. 따라서 본 연구는, 용융아연도금층의 두께가 용융아연도금된 강판의 기계적 성질에 어떠한 영향을 미치는가를 조사할 목적으로 시도된 것으로서, 시중에서 저탄소강판을 구입하여 이것을 소재로 하고, 여기에 도금시간을 달리 하면서 용융아연도금을 실시한 다음, 두께에 따른 기계적 성질의 변화를 조사하였다.

2. 實驗方法

2-1. 소재

실험에 사용한 소재는 POSCO 산 저탄소강인 KSD 3506 이었으며 이의 화학조성은 Table 1. 과 같다. 또한, 용융도금용으로 사용한 아연은 고려아연회사제이었으며 그것의 화학조성은 Table 2. 와 같다.

Table 1. Chemical composition of the steel used

KSD 3506	C	Si	Mn	P	S	Cu	Fe
	0.214	0.03	0.82	0.011	0.006	0.002	bal.

Table 2. Chemical composition of the zinc used.

Zinc	Zn	Pb	Fe	Cd	Sn
	99.97	0.02	0.01	0.005	—

2-2. 시편제작

소재인 KSD 3506을 셰이퍼와 연마기를 사용해서 두께를 4mm로 정밀가공하여 Fig.1과 같은 형상과 치수를 갖는 인장시험편을 만들었다.

2-3. 용융아연도금

용융아연도금과정은 전처리, Flux처리, 도금처리, 후처리 등의 순서로 시행하였으며, 공경도는 Fig.2와 같다.

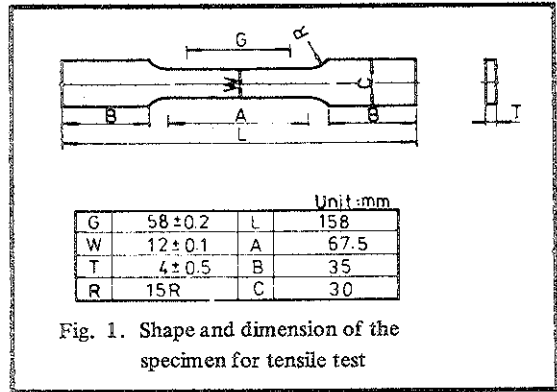


Fig. 1. Shape and dimension of the specimen for tensile test

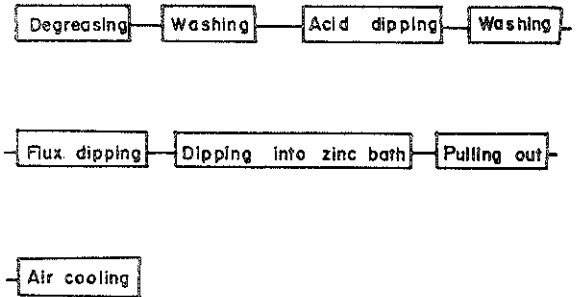


Fig. 2. The process of galvanizing

용융아연도금 과정을 개략적으로 설명하면, 20% NaOH 수용액 중에서 강판을 탈지한 다음 수세하여 곧이어 60℃~65℃로 유지된 5% HCl 중에서 30분간 산세하여 수세하였다. 이것을 54℃~76℃로 유지된 FOSECO 제의 특수 Flux 중에서 2분간 침지한 다음 시편을 인양해서 곧 460℃~470℃로 유지된 아연욕조에 침지시켜 용융아연도금을 하였다.

이때, 침지시간을 0.5, 1, 2, 3, 6, 8, 10, 15, 20, 25, 30분으로 변화시켰다.

2-4. 인장시험

용융아연도금된 강판의 인장시험은 Acco계(영국) 인장시험기에 의해서 상온에서 행해졌으며, 이때 Cross head speed는 0.1 in/min이었다. 한편 도금층의 두께는 인장시험의 단부를 절단하여

Mounting press를 사용해서 합성수지에 삽입고정시켜서 곁게 연마한 후 5% Nital로 부식시켜 현미경으로 조사하였다.

3. 實驗結果 및 考察

3-1. 용융아연도금층의 구성성분

용융아연도금층의 구성성분을 논하는 때는 Fe-Zn 이원계 평형상태도가 기본이 된다. Fig. 3 은 최근에 완전하게 보완된 Fe-Zn계 평형상태도¹⁰⁾이다. 이 상태도에 따르면 465°C에서 평형존재할 수 있는 금속간화합물은 Fig.4에 나타낸 바와 같이 Fe 측으로 부터 Fe_3Zn_{10} (Γ), Fe_5Zn_{21} (Γ_1), $FeZn_{10}$ (δ), $FeZn_{13}$ (ζ)의 4종이 순서적으로 존재할 수 있음이 가능하다.

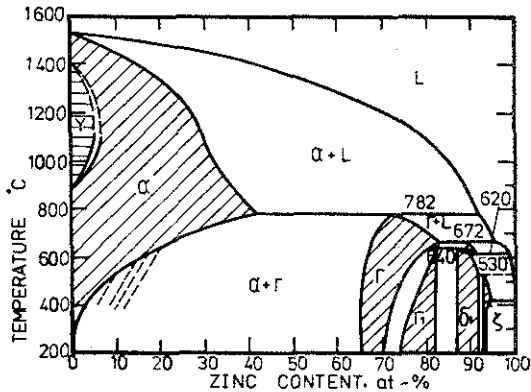


Fig. 3. Fe-Zn equilibrium phase diagram

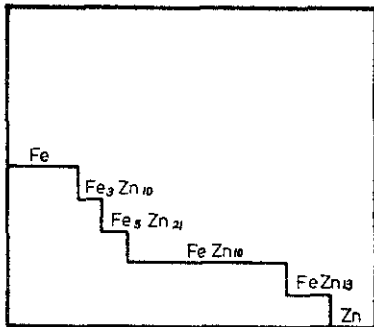


Fig. 4. Schematic illustration for the constituent of alloy layer formed at 465°C, being supposed from Fe-Zn equilibrium phase diagram.

이러한 상태가 달성되기 위해서는 Fe와 용융아연을 무한히 오랜 시간 동안 접촉시켜야 하며, 실제로는 용융아연 중에 Fe를 침지하는 시간은 본 연구에서는 최고 30분이었으므로 4종의 금속간화합물은 동시에 공존하기 어렵다.

Photo.1은 465°C에서 각종 시간 동안 용융도금한 도금층의 현미경조직을 나타낸 것이다.

Photo.1은 다른 연구자들의 결과¹¹⁾¹²⁾와 비교해 볼 때, Fe에 접해 있는 얇은 층이 Γ 상이고 이것에 접해 있는 주상정이 δ_1 상이라고 생각된다. Photo.1에서 보는 바와 같이 Γ 상의 두께는 도금시간에 크게 의존하고 있음을 알 수 있다.

3-2. 철-아연 합금층의 성장

합금층의 두께를 도금시간에 대해서 나타내면 Fig.5와 같이 포물선 모양으로 된다.

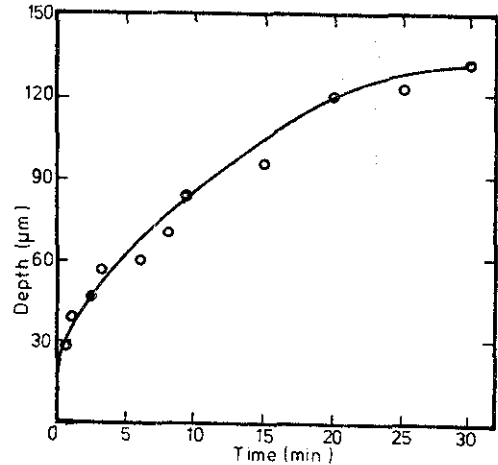


Fig. 5. Relation between dipping time and depth of alloy layer for hot-dip galvanized steel, at 465°C.

따라서 도금초기에는 합금층의 성장속도가 점점 감소하게 됨을 알 수 있다. 만약 합금층의 성장이 합금층을 통과하는 아연의 확산에 의하여 지배된다고 할 것 같으면, 합금층의 성장속도식은 다음과 같이 유도될 수 있다.

지금, 합금층/철 계면에 있어서 아연의 농도를 C_1 , 합금층/용융아연 계면에 있어서 아연의 농도를 C_2 , 임의시간 t 에 있어서 합금층의 두께를 x , 라고 하자.

합금층의 성장속도, dx/dt 는 철/합금층 계면의

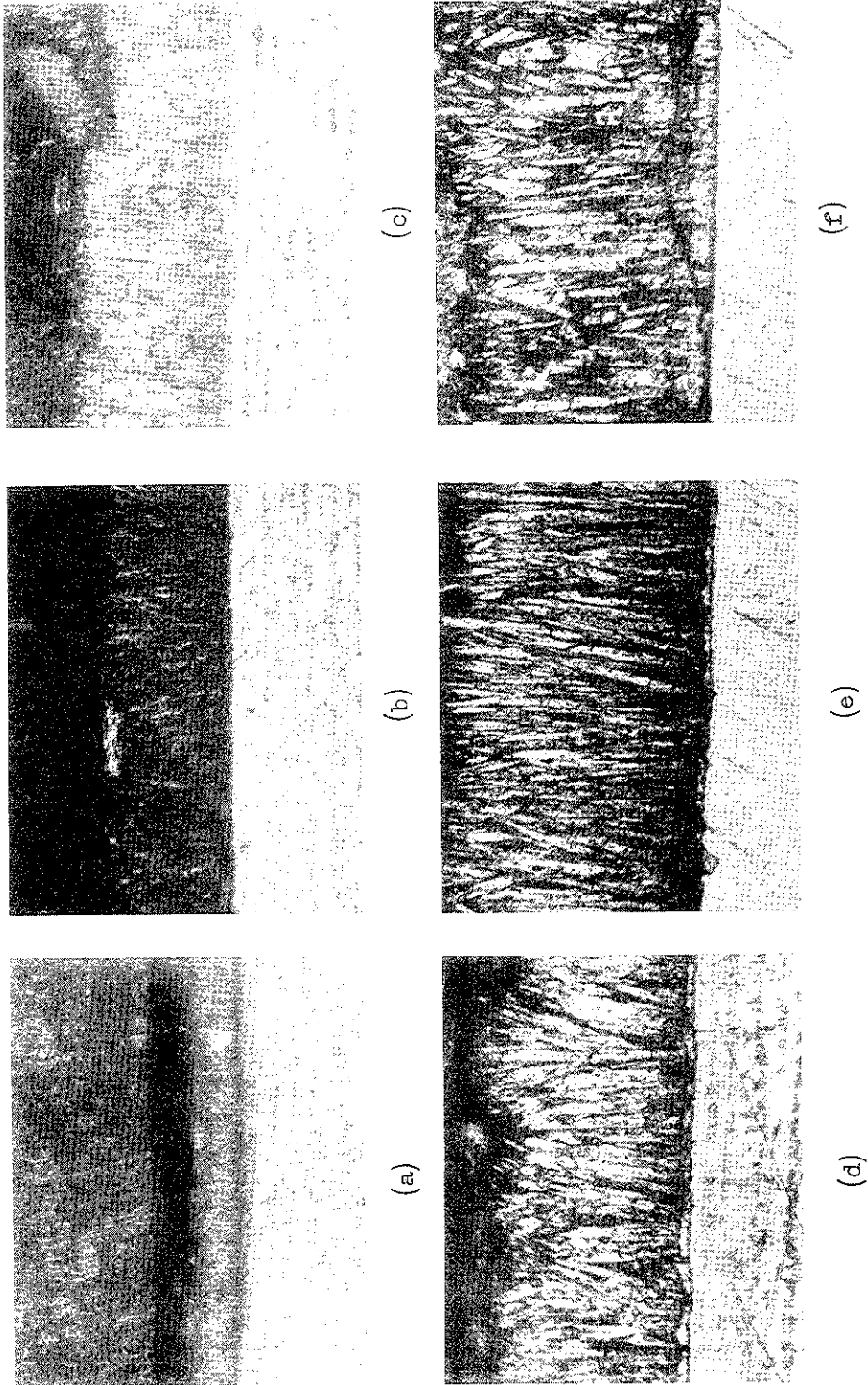


Photo.1. Microstructure of galvanized layer produced for various times at 465°C

단위단면적을 통과하는 아연의 이동속도에 비례한다. Fick의 제 1법칙 ($J = -D \frac{\partial c}{\partial x}$)에 의하면, 거리 x 에 있어서 단위단면적을 통과하는 물질의 이동속도는 x 에 있어서 농도구배에 비례한다. 그러므로 합금층의 성장속도는 다음과 같이 표시된다.

$$\frac{dx}{dt} \propto \frac{C_2 - C_1}{x} \dots\dots\dots (1)$$

($C_2 - C_1$)가 일정하다고 가정하고, $t = 0$ 일 때 $x = 0$ 의 경계조건을 사용해서 (1)식을 변수분리하여 적분하면,

$$x = k \sqrt{t} \dots\dots\dots (2)$$

확산은 활성화 과정에 의해서 일어나므로

$$K = A \exp(-Q/RT) \dots\dots\dots (3)$$

여기서 K 는 상수, A 는 반응의 특성을 나타내는 상수, Q 는 확산의 활성화 에너지, R 는 기체 상수, T 는 절대온도를 각각 나타낸다.

Fig 5의 합금층의 두께를 시간의 평방근에 대해서 다시 나타내면 Fig.6과 같이 직선관계가 얻어진다. 이 사실로부터 용융아연도금시 철-아연 합금층의 성장은 합금층 두께를 통한 아연의 확산에 의해서 지배됨을 알 수 있다.

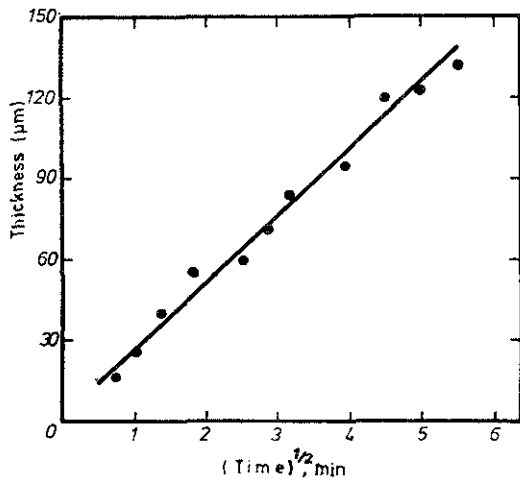


Fig. 6. Relation between thickness of alloy layer and square root of time

3-3. 기계적 성질

용융아연도금한 강재의 기계적 성질을 합금층의 두께에 대하여 조사한 결과는 Fig.7 및 Fig.8과 같다.

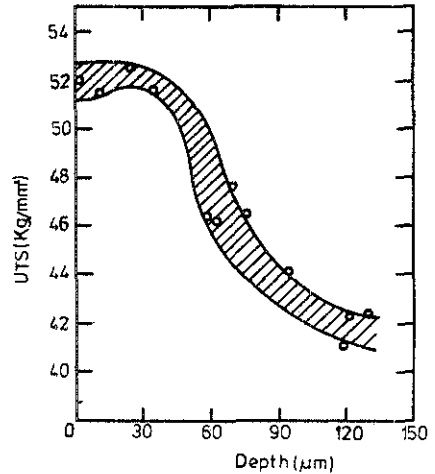


Fig. 7. Relation between tensile strength and depth of alloy layer for the galvanized steel

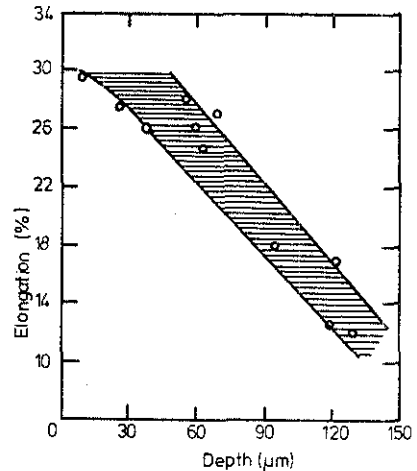
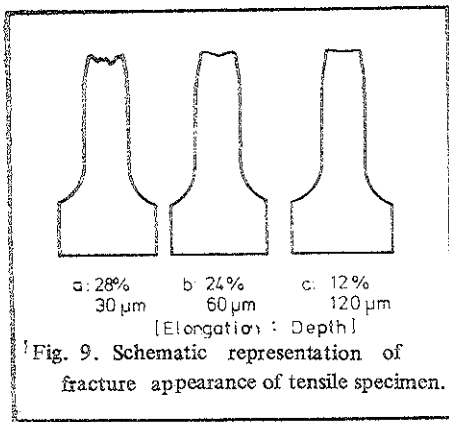


Fig. 8. Relation between elongation and depth of alloy layer for the galvanized steel

Fig.7 및 Fig.8에서 보는 바와 같이, 합금층의 두께가 약 30 μm까지 증가하여도 인장강도와

신율은 거의 변화하지 않고 일정한 값을 유지한다.

그러나 두께가 약 30 μ m 이상으로 증가하면 인장강도와 신율의 양성질이 악화된다. 그러므로 구조용 강재를 공업적으로 용융아연도금을 실시할 때는 도금층(합금층)의 두께를 30 μ m 이하로 삭제해야 함이 바람직하다. Fig.9는 파단된 인장시험편의 파단면의 외관을 도식적으로 나타낸 것이다. 합금층의 두께가 두꺼울수록 즉 신율이 작을수록 파단면이 평활하게 되어있음을 볼 수 있다.



합금층의 두께가 약 30 μ m 이상으로 두꺼우면 인장강도와 신율이 급속히 감소하는 이유는 다음의 두 인자를 고려할 수 있다.

(1) 취성인 합금층이 두꺼울수록 강도를 부담하는 소저금속(강재)의 단면이 감소하므로, 결국 아연도강판의 외견상 인장강도는 합금층이 두꺼울수록 감소하게 된다.

(2) 취성인 합금층은 소저금속의 인장강도 이하에서 조기파단하는데, 이 합금층의 파단이 소저금속에 Notch 효과를 주기 때문에 이곳에 응력이 집중해서 소저금속에 Crack 발생을 조장한다. 소저금속에 이러한 Crack 발생을 유발할 가능성은 합금층이 두꺼울수록 크게 된다.

Fig. 10, 11은 합금층의 두께가 60 μ m와 110 μ m를 갖는 아연도강판의 Load-Strain곡선을 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 합금층이 두꺼운 것은 소저금속의 항복점 이하에서 Crack이 유발되었음을 알 수 있다.

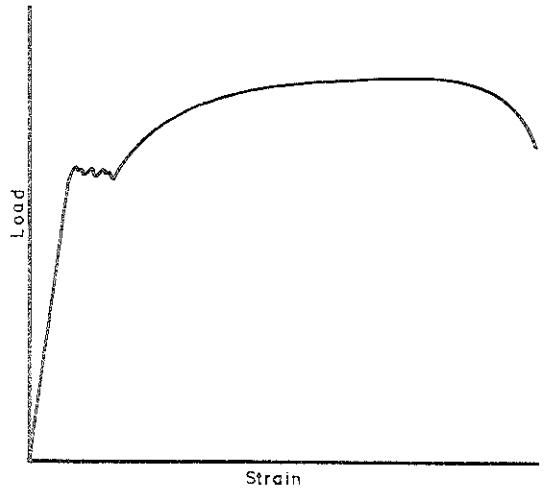


Fig. 10. Load-strain curve of galvanized steel with an alloy layer of 60 μ m (6 min)

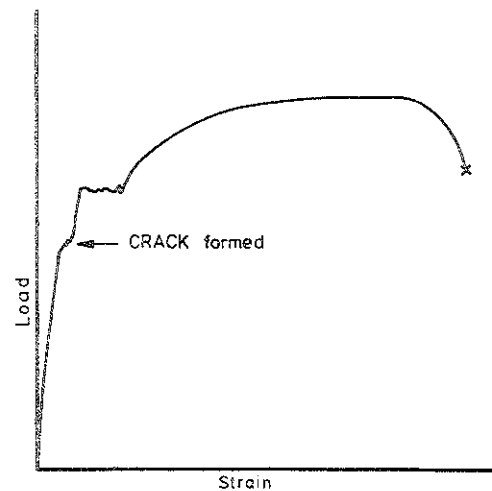


Fig. 11. Load-strain curve of galvanized steel with an alloy layer of 110 μ m (20 min)

4. 結 論

KSD 3506 강재를 용융아연도금하여 기계적 성질을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) Fe-Zn 합금층의 성장속도식은 $x = K\sqrt{t}$ 로 나타내어지며, 따라서 합금층 성장은 확산에 의해서

지배되었다.

(2) 강재 표면에 형성된 합금층의 주성분은 Γ (Fe_3Zn_{10}), δ , ($FeZn_{10}$) 상 이었다.

(3) 합금층의 두께가 약 $30\mu m$ 이하에서는 두께에 관계없이 아연도강판의 인장강도와 신율은 거의 일정한 값을 나타내지만, 두께가 약 $30\mu m$ 이상으로 두꺼워지면 인장강도와 신율은 감소하였다.

(4) 합금층이 두꺼운 아연도강판의 경우에는 인장시험시에 소저금속의 황복점 이하에서 조기 Crack 이 발생하였다.

参 考 文 献

(1) J. Mackowiak and N.R. Short; Corros. Sci, 16, 519 (1976).
 (2) M. Hanson and K. Anderko: Constitution of binary alloys', 737, McGraw-Hill, New York, (1958).
 (3) W.N. Brown; Ph. D thesis, University of Lon-

don, (1977).

(4) M.A. Ghoniem and A Lohberg; Metall, 10, 1026 (1972).
 (5) C. Allen; Ph. D thesis, University of London, (1963).
 (6) G.F. Bastin, F. J.J. Van Loo, and G.D. Rick; Z. Metallkđ, 65, 636 (1974).
 (7) M. Onishi, Y. Wakamatsu, and T. Sasaki; ibid., 73, 724 (1973).
 (8) G.V. Kidson; J. Nucl. Mater., 3. 21 (1961).
 (9) H. Bablik, F., Gotzl, and P. Kukaczka Ref. 10, 107.
 (10) G. Kirchner, H. Harvig, K.R. Moquist, and M. Hillert; Arch. Eisenhüttenwes, 44, 227 (1973).
 (11) C. Allen and J. Mackowiak; J. Inst. Met., 91, 369 (1962-1963).
 (12) G.J. Harvey; J. Aust. Inst. Met., 7. 17 (1962)

□ 질 의 응 답 □

㉠ 70/30황동 합금도금에 적합한 도금액은 무엇인가?

㉡ 여러가지 용액이 있겠으나 가장 좋다고 생각되는 것은 다음 조성의 것이다.

청화동	53.5g/l
청화아연	28.5g/l
청화소다	96.0g/l
소다회	30.0g/l
암모니아수	7.8ml/l
습윤제	3.9ml/l
온도	40~46°C

여기서 구리는 36.8g/l, 아연이 15.8g/l, 유리 시안이 7.5~11.3g/l 로 유지되어야 한다. 암모니아는 증발되어 소실되지만 도금 작업하면서 생성된다. 킬셀메스트를 해보면 암모니아가 더 필요한지 아닌지를 알 수 있다. 암모니아는 용액 중에서 구리와 착화합물을 형성하며 황색의 도금층이 얻어지도록 한다. 하지만 암

모니아가 너무 많으면 도금층의 색깔이 붉게 된다. 그래서 어떤 도금액에서는 암모니아를 첨가하지 않는 경우도 있다.

㉢ 3800l의 광택니켈도금액에 실수로 23l의 질산을 부었다. 이 질산을 제거하는 방법이 있겠는가?

㉣ 니켈도금액에 질산이 들어가면 질산염을 형성하게 되는데 대개의 질산염들은 용해도가 커서 이것을 제거하기는 불가능하다. 질산염이 들어 있으면 음극의 전류효율이 낮아지고 가스 발생하며 심지어 니켈이 전혀 석출되지 않는 경우도 있다. 질산염은 매우 적은 양이 들어 있어도 검은 도금층이 얻어지게 된다. 질산의 양이 작았다면 낮은 전류로 도금을 한다면 또는 새로운 용액을 더 첨가하여 희석시켜 사용할 수도 있겠으나 이 경우는 달리 방법이 없으므로 용액 중의 유가성분을 회수하는 처리를 할 수 밖에 없다.